



SKRIPSI

ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS DALAM *PALM OIL MILL EFFLUENT* MENGGUNAKAN KATALIS KARBON TERSULFONASI DARI NASI AKING

BAGUS FURQAN A

NRP. 1413 100 031

Dosen Pembimbing I

Dra. Ita Ulfin, M.Si.

Dosen Pembimbing II

Dr. Hendro Juwono, M.Si.

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



SCRIPT

FREE FATTY ACID ESTERIFICATION IN PALM OIL MILL EFFLUENT USING SULFONATED CARBON CATALYST FROM “NASI AKING”

BAGUS FURQAN A

NRP. 1413 100 031

Advisor Lecturer I

Dra. Ita Ulfin, M.Si.

Advisor Lecturer II

Dr. Hendro Juwono, M.Si.

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

**ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS DALAM *PALM OIL MILL EFFLUENT* MENGGUNAKAN KATALIS
KARBON TERSULFONASI DARI NASI AKING**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh
Gelar Sarjana Program Studi S-1

Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh :
BAGUS FURQAN A
NRP. 1413 100 031

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS DALAM *PALM OIL MILL EFFLUENT* MENGGUNAKAN KATALIS KARBON TERSULFONASI DARI NASI AKING

SKRIPSI

Oleh :

BAGUS FURQAN A

NRP. 1413 100 031

Surabaya, 11 Agustus 2017

Disetujui Oleh,

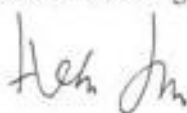
Dosen Pembimbing I



Dra. Ita Ulfin, M.Si.

NIP. 19650426 198903 2 002

Dosen Pembimbing II



Dr. Hendro Juwono, M.Si.

NIP. 19610606 198803 1 001



Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

NIP 19710616 199703 1 002

ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS DALAM *PALM OIL MILL EFFLUENT* MENGGUNAKAN KATALIS KARBON TERSULFONASI DARI NASI AKING

Nama Mahasiswa : Bagus Furqan A
NRP : 1413 100 031
Departemen : Kimia ITS
Pembimbing : Dra. Ita Ulfin, M.Si.;
Dr. Hendro Juwono, M.Si.

ABSTRAK

Kadar FFA dalam fraksi cair Palm Oil Mill Effluent (POME) berhasil diturunkan melalui reaksi esterifikasi. Kadar FFA turun dengan konversi 47,72% dari kadar awal sebesar 34,85% dalam kondisi reaksi perbandingan FFA : metanol 1:15 pada suhu 60°C selama 1 jam dan katalis sebanyak 5%. Katalis yang digunakan adalah Katalis Karbon Hidrotermal Tersulfonasi (*Hydrothermal Carbon Sulfonate*, HCS) dengan bahan baku nasi aking. Berdasarkan difraktogram sinar-X, HCS memiliki struktur yang amorf. Berdasarkan spektra IR, HCS memiliki gugus $\text{-SO}_3\text{H}$ dan -COOH sebagai gugus asam. Kuantitas asam HCS sebesar 0,84 mmol/g dan luas permukaannya 67,40 m²/g.

Kata kunci : Esterifikasi, Karbon Tersulfonasi, Karbonisasi Hidrotermal, Nasi Aking, *Palm Oil Mill Effluent*.

ESTERIFICATION FREE FATTY ACID IN PALM OIL MILL EFFLUENT USING SULFONATED CARBON CATALYST FROM “NASI AKING”

Name : Bagus Furqan A
Student Number : 1413 100 031
Departement : Kimia ITS
Advisor Lecturer : Dra. Ita Ulfin, M.Si.;
Dr. Hendro Juwono, M.Si.

ABSTRACT

FFA content in Palm Oil Mill Effluent has been decreased through esterification reaction. FFA content decrease with conversion 47.72% from 34.85% under condition FFA : methanol 1:15 at 60°C in 1 hour and 5% catalyst. The catalyst which is used in the reaction is Hydrothermal Carbon Sulfonate (HCS). This catalyst was produced from “nasi aking”. Based on X-ray diffractogram, HCS has amorphous structure. Based on Infrared Spectrum, HCS has SO_3H and COOH functional group as acid group. Acid quantity of HCS is 0.84 mmol/g and surface area of HCS is 67.40 m^2/g .

Keywords : Esterification, Sulfonated Carbon, Hydrothermal Carbonization, Nasi Aking, *Palm Oil Mill Effluent*.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga skripsi yang berjudul **“Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam Palm Oil Mill Effluent Menggunakan Katalis Karbon Tersulfonasi dari Nasi Aking”** ini dapat dirampungkan. Seperti skripsi lainnya, skripsi ini bisa dirampungkan berkat bantuan dari berbagai pihak. Untuk itu penulis berterima kasih kepada:

1. Dra. Ita Ulfin, M.Si. dan Dr. Hendro Juwono, Msi sebagai dosen pembimbing yang telah membimbing penulis baik dengan memberikan arahan, koreksi dan solusi kepada penulis.
2. Dra. Ratna Edianti, Ph.D. dan Drs. Djarot Sugiarso K.S., M.Si. selaku Kaprodi dan Sekrprodi S1 Kimia ITS yang selalu menyemangati dan mendorong mahasiswa untuk dapat menyelesaikan skripsinya dengan baik.
3. Teman – teman Anorthite khususnya teman – teman Lab ISA yang saling menyemangati dalam menempuh tugas akhir.
4. Semua pihak yang telah membantu terselesaikannya naskah skripsi yang tidak mungkin disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa kecil kemungkinannya sebuah skripsi dapat sempurna sejak awal. Oleh karena itu penulis sangat terbuka terhadap segala kritik dan saran. Terakhir, penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi para pembaca

Surabaya, 11 Agustus 2017

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK	v
ABSTRAK	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR SINGKATAN.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan.....	3
1.5 Manfaat.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Biodiesel	5
2.2 <i>Palm Oil Mill Effluent</i>	6
2.3 Beras	8
2.4 Katalis Heterogen	9
2.5 Katalis Karbon Tersulfonasi	10
2.6 Spektrofotometri Inframerah	13
2.7 Difraksi Sinar X.....	15
2.8 Spektrofotometri Uv-Vis	17
2.9 GC/MS.....	18
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	21
3.1 Alat dan Bahan	21
3.1.1 Alat	21
3.1.2 Bahan	21
3.2 Prosedur.....	21
3.2.1 Preparasi Katalis Karbon Turunan Tersulfonasi.....	21
3.2.2 Uji Kuantitas Asam Katalis	22

3.2.3	Penentuan Luas Permukaan dengan Metilen Biru ..	22
3.2.4	Analisis Kadar FFA	22
3.2.5	Esterifikasi POME dengan metanol.....	23
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		25
4.1	Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dan Karakterisasinya	25
4.2	Reaksi Esterifikasi POME dengan Metanol	27
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		31
5.1	Kesimpulan	31
5.2	Saran	31
DAFTAR PUSTAKA.....		32
BIODATA PENULIS.....		49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Beras (Zhou dkk., 2002)	8
Gambar 2.2	Struktur Amilopektin (McMurry, 2008)	9
Gambar 2.3	Diagram Energi Reaksi Katalitik (Chorkendroff & Niemantsverdiet,2003)	10
Gambar 2.4	Spektra Inframerah Katalis Karbon Tersulfonasi (Chen and Fang, 2011)	12
Gambar 2.5	Difraktoram Katalis Karbon Tersulfonasi (Zong dkk., 2007)	12
Gambar 2.6	Skema Terjadinya Difraksi Sinar X (Oxtoby dkk., 2012)	15
Gambar 2.7	Struktur Kisi Bravais (Miessler dkk., 2014)	16
Gambar 2.8	Level Energi Elektron dan Transisinya (Pavia, 2009)	17
Gambar 2.9	Komponen Dasar Kromatografi Gas (Skoog dkk., 2014)	19
Gambar 2.10	Skema Komponen GC/MS (Skoog dkk., 2014)	19
Gambar 2.11	Skema Mass Analyzer (Pavia, 2009)	20
Gambar 3.1	Set Reaksi Esterifikasi	23
Gambar 4.1	Spektra IR Karbon dan HCS	26
Gambar 4.2	Difraktogram karbon dan HCS	27
Gambar 4.3	Konversi FFA pada variasi perbandingan FFA	28
Gambar 4.4	Konversi FFA pada variasi suhu dengan kondisi reaksi 1 jam dan FFA : metanol 1:15	28
Gambar 4.5	Konversi FFA pada variasi lama reaksi dengan kondisi reaksi FFA:metanol 1:15 dan suhu 60°C	29

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Beberapa Standar Biodiesel (ASTM,2015)	6
Tabel 2.2 Karakteristik POME	7
Tabel 2.3 Korelasi Puncak Spektra terhadap Gugus Fungsi (Pavia, 2009)	14
Tabel 4.1 Persentase Perubahan Beberapa Fraksi POME	30

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A SKEMA KERJA.....	37
A.1 Sintesis HCS	37
A.2 Reaksi Esterifikasi	38
LAMPIRAN B PERHITUNGAN	39
B.1 Perhitungan Perolehan Kembali Karbon.....	39
B.2 Perhitungan Standarisasi NaOH dengan Asam Oksalat.....	39
B.3 Perhitungan Kuantitas Asam HCS	40
B.4 Perhitungan Luas Permukaan HCS	40
B.4.1 Kurva Kalibrasi	40
B.4.2 Perhitungan Luas Permukaan HCS	41
B.5 Perhitungan Persentase FFA	43
LAMPIRAN C HASIL KARAKTERISASI	45
C.1 Spektra FTIR HCS	45
C.2 Spektra FTIR Karbon.....	46
C.3 Difraktogram HCS	47
C.4 Difraktogram Karbon	47

DAFTAR SINGKATAN

PFAD	<i>Palm Fatty Acid Distillate</i>
FFA	<i>Free Fatty Acid</i>
POME	<i>Palm Oil Mill Effluent</i>
BOD	<i>Biochemical Oxygen Demand</i>
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transformation Infrared Spectrometer</i>
UV-VIS	<i>Ultraviolet-Visible</i>
HCS	<i>Hydrothermal Carbon Sulfonate</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu bahan bakar alternatif adalah Biodiesel. Bahan bakar alternatif mulai dilirik karena harga bahan bakar fosil yang tinggi, efek negatifnya terhadap lingkungan serta ketersediaannya yang menipis. Bahan bakar alternatif harus memiliki manfaat yang lebih dibandingkan bahan bakar yang akan digantikan. Manfaat tersebut tidak hanya dari segi lingkungan, kompetitif secara ekonomi dan dapat diproduksi dalam jumlah yang cukup namun juga harus menghasilkan energi yang lebih banyak ketimbang proses produksinya. Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif memiliki banyak keuntungan. Biodiesel menghasilkan 93% energi lebih banyak daripada energi yang dibutuhkan untuk proses produksinya. Selain itu, emisi gas rumah kaca berkurang sebanyak 41% karena produksi dan pembakaran biodiesel, relatif terhadap bahan bakar fosil. Biodiesel juga melepas polutan udara yang lebih sedikit (Hill dkk., 2006).

Pabrik biodiesel umumnya menggunakan bahan baku yang jumlahnya melimpah dan tidak mengganggu ketahanan pangan. Di Indonesia, terdapat pabrik biodiesel dengan bahan baku *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) pertama di dunia (Cheah dkk, 2010). PFAD merupakan produk samping penyulingan minyak sawit yang kaya akan asam lemak bebas (*Free Fatty Acid*, FFA) (Akinfalabi dkk., 2017). Produk samping pengolahan minyak sawit lain yang juga dapat dijadikan bahan baku adalah Stearin dan *Palm Oil Mill Effluent* (POME) (Theam dkk., 2015) (Dahlan dkk., 2012). POME dapat diolah menjadi biodiesel dengan memanfaatkan fraksi padatnya. Fraksi padatan POME diekstrak untuk didapatkan residu minyaknya sedangkan fraksi cairnya tidak dimanfaatkan (Dahlan dkk., 2012) (Hayyan dkk., 2010). Meskipun PFAD dan Stearin dapat dijadikan bahan baku biodiesel, keduanya masih memiliki nilai ekonomis karena

merupakan zat penting di industri *oleochemical* dan makanan (Top, 2010)(Edem, 2002).

Pengolahan POME menjadi biodiesel memerlukan perlakuan awal terlebih dahulu (Hayyan dkk., 2010). Perlakuan awal tersebut berupa penurunan nilai FFA hingga $<2,5\%$ (Leung dkk., 2010). Salah satu cara untuk menurunkan nilai FFA adalah dengan proses esterifikasi. FFA akan terkonversi menjadi biodiesel dalam proses esterifikasi (Hayyan dkk., 2010).

Proses esterifikasi memerlukan katalis asam agar bisa berlangsung cepat. Katalis asam komersial yang sering digunakan adalah Nafion (Toda dkk., 2005). Toda dkk., (2005) berhasil menyintesis katalis karbon tersulfonasi dari D-glukosa yang aktivitasnya melampaui katalis asam komersial tersebut.

Penelitian mengenai katalis karbon tersulfonasi terus berkembang. Lou dkk. (2008) menyintesis katalis karbon tersulfonasi dari berbagai macam karbohidrat. Pati merupakan karbohidrat terbaik dalam menyintesis katalis karbon berdasarkan penelitian tersebut. Pati memiliki densitas asam tertinggi dan memberikan *yield* terbaik dalam reaksi esterifikasi asam oleat dan minyak jelantah dengan metanol. Maciá-Agulló dkk. (2010) menyintesis katalis karbon tersulfonasi dengan metode karbonisasi secara hidrotermal agar terbentuk produk dengan partikel yang seragam. Kemudian Witono dkk. (2017) membandingkan kinerja katalis yang dikarbonisasi secara pirolisis dan hidrotermal dari pati jagung. Katalis yang dikarbonisasi secara hidrotermal memberikan hasil konversi yang lebih tinggi dibandingkan pirolisis.

Selain jagung, sumber pati yang telah dikarbonisasi secara hidrotermal adalah beras (Cui dkk., 2006). Namun katalis karbon tersulfonasi yang dibuat dari beras belum dilaporkan. Oleh karena itu, maka dilakukan penelitian ini untuk menyintesis katalis karbon tersulfonasi yang dibuat dari beras. Beras yang digunakan dalam penelitian ini adalah beras (nasi) aking yang merupakan hasil olahan beras yang sudah tidak layak konsumsi. Katalis karbon tersulfonasi dari nasi aking tersebut akan

digunakan dalam proses esterifikasi fraksi cair POME sehingga dapat diketahui kemampuan fraksi cair POME sebagai bahan baku dalam pembuatan biodiesel.

1.2 Rumusan Masalah

Pembuatan biodiesel dari POME tidak mengikutsertakan fraksi cairnya. Oleh karena itu, rumusan masalah dalam penelitian ini adalah apakah fraksi cair POME dapat diturunkan kadar FFA-nya, melalui reaksi esterifikasi sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel.

1.3 Batasan Masalah

Fraksi cair POME diturunkan kadar FFA-nya melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis karbon tersulfonasi yang dibuat dari nasi aking dengan variasi FFA : metanol, suhu dan lama reaksi.

1.4 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk menurunkan kadar FFA fraksi cair POME melalui reaksi esterifikasi dengan bantuan katalis karbon tersulfonasi yang dibuat dari nasi aking.

1.5 Manfaat

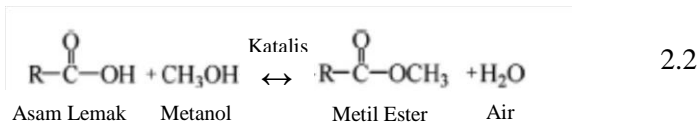
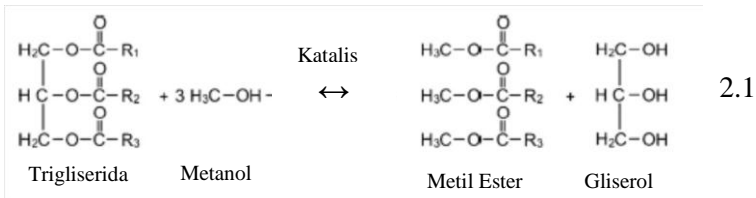
Penelitian ini dapat menjadi studi awal dalam pembuatan biodiesel dari bahan baku fraksi cair POME. Perlakuan awal pada fraksi cair POME yang akan dilakukan diharapkan dapat menurunkan kadar FFA-nya sehingga dapat dijadikan bahan baku biodiesel.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar yang tersusun dari mono-alkil ester asam lemak berantai panjang yang dibuat dari bahan terbarukan. Bahan terbarukan tersebut haruslah memiliki kandungan trigliserida atau FFA yang cukup. Bahan yang kaya trigliserida diolah melalui proses transesterifikasi sesuai dalam reaksi 2.1 sedangkan yang kaya FFA diolah melalui proses esterifikasi sesuai reaksi 2.2 (Borges dan Díaz, 2012).



Biodiesel sebagai bahan bakar memiliki sifat fisik dan kimia tertentu yang dijaga kualitasnya. Standar kualitas biodiesel yang umum adalah ASTM D-6751 . Beberapa standar sifat fisik dan kimia biodiesel disajikan dalam Tabel 2.1

Tabel 2.1 Beberapa Standar Biodiesel (ASTM,2015)

Parameter	Nilai
Kontrol Alkohol: Salah satu harus terpenuhi	
(1) Kandungan metanol maks (% massa)	0,2
(2) Titik Nyala min (°C)	130
Viskositas Kinematik pada 40°C (mm ² /s)	1,9-6,0
Bilangan Asam maks. (mg KOH/g)	0,5
Massa total gliserin (%)	0,24
Suhu distilasi (°C)	360
Massa abu sulfat maks. (%)	0,02
Karbon residu maks. (% massa)	0,001
Bilangan Setana	47
Air dan sedimen maks, (% volume)	0,05

2.2 Palm Oil Mill Effluent

Kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) merupakan tumbuhan dari keluarga Palmae. Kelapa sawit dapat tubuh mencapai 20 – 30 m dan dapat menghasilkan tandan yang memiliki berat 30 – 40 kg berisi 2000 butir buah (Edem, 2002).

Kelapa sawit dapat menghasilkan dua macam minyak yaitu minyak biji kelapa sawit dan minyak kelapa sawit mentah yang diperoleh dari bagian daging buahnya (Edem, 2002). 1000 kg tandan buah sawit dapat menghasilkan sekitar 215 kg minyak sawit mentah (*Crude Palm Oil*, CPO), 50 kg biji kelapa sawit dan limbah sebesar 1068 kg (Wicke dkk., 2008).

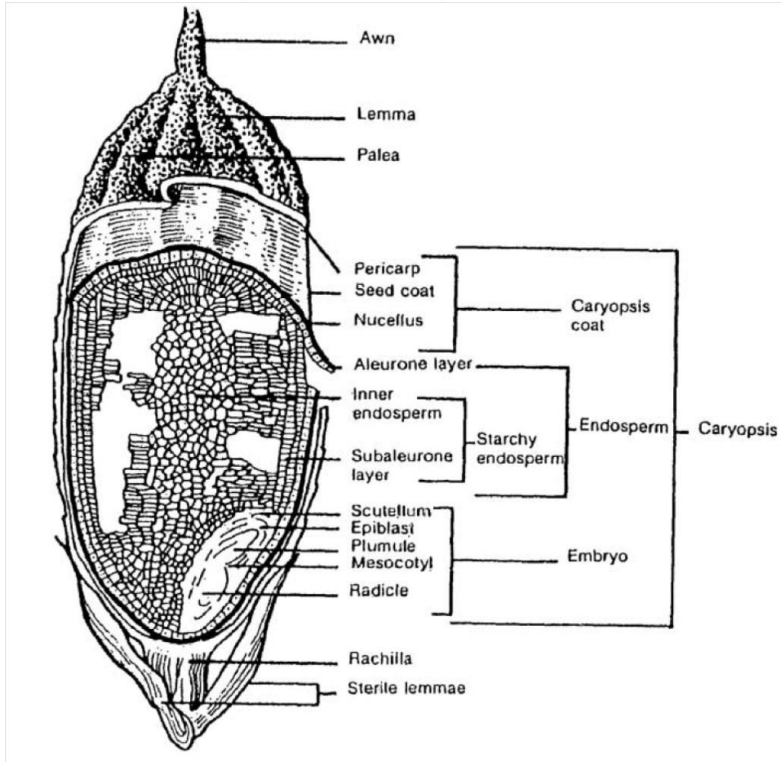
Proses ekstraksi minyak menghasilkan limbah yang disebut *Palm Oil Mill Effluent* (POME). POME yang baru terbentuk terasa panas dan berwarna kecoklatan. POME merupakan limbah yang tidak beracun namun merupakan polutan bagi sungai karena nilai COD dan BOD-nya yang tinggi. Selain kandungan air dari proses penggilingan, POME juga mengandung selulosa, lemak, minyak dan padatan baik padatan yang tersuspensi, maupun yang terlarut (Rupani dkk., 2010). Karakteristik POME disajikan dalam Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Karakteristik POME

Parameter	Nilai (ppm)	Rata – rata	Referensi
Suhu (C)	80-90	85	(Lam and Lee, 2011)
pH	3,4-5,2	4.2	
Minyak dan lemak	130-18.000	6.000	
BOD	10.250-43.750	25.000	
COD	15.000-100.000	51.000	
Total solid	11.500-79.000	40.000	
<i>Suspended solid</i>	5.000-54.000	18.000	
<i>Total volatile solid</i>	9.000-72.000	34.000	
Total nitrogen	180-1.400	750	
Nitrogen Amonia	4-80	35	(Hasanudin dkk., 2012)
Asam lemak:			
<i>Caproic</i>	1,2		
<i>Caprilic</i>	1,5		
<i>Myristic</i>	1,5		
<i>Palmitic</i>	63		
<i>Oleic</i>	17,4		
<i>Stearic</i>	7,2		
<i>Linoleic</i>	4,5		
<i>Eicosanic</i>	1,8		
Lain - lain	1,9		

2.3 Beras

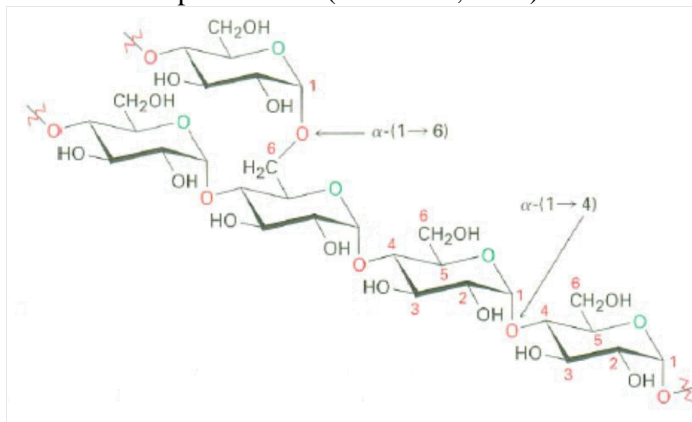
Beras (*Oryza sativa*) merupakan sumber karbohidrat khususnya pati. 90% berat kering beras merupakan pati. Pati tersebut terdapat pada sel endosperma yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Sel endosperma merupakan dinding tipis yang terbungkus amiloplas yang mengandung granula pati yang terdistribusi merata (Zhou dkk., 2002).



Gambar 2.1 Struktur Beras (Zhou dkk., 2002)

Pati merupakan polimer glukosa yang tersusun dari monosakarida dengan ikatan glikosida α 1 \rightarrow 4. Pati dapat dipisahkan menjadi amilosa yang tidak larut dalam air dingin dan amilopektin yang larut dalam air dingin. Sebanyak 20% pati berupa amilosa yang merupakan glukosa yang saling terikat oleh

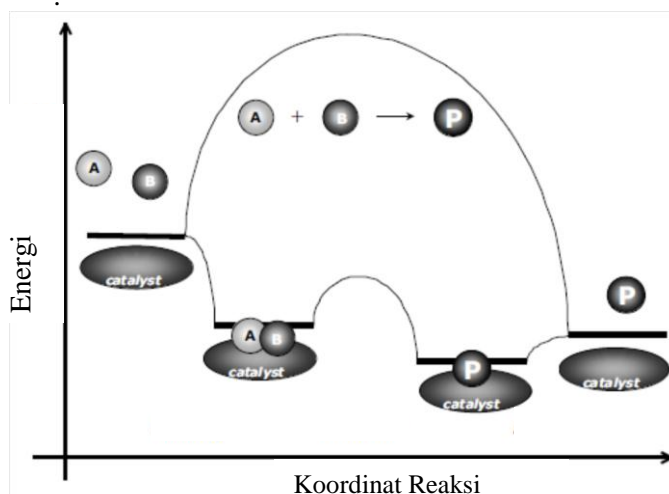
ikatan glikosidik $\alpha(1\rightarrow4)$. Sedangkan sebanyak 80% pati berupa amilopektin yang memiliki ikatan glikosidik $\alpha(1\rightarrow6)$ pada setiap ± 25 unit glukosa seperti yang ditunjukkan Gambar 2.2 (McMurry, 2008). Amilosa pada beras memiliki derajat polimerisasi 1100-1700 pada amilosa bermolekul liner dan 700-900 pada amilosa bermolekul bercabang sedangkan amilopektin beras memiliki derajat polimerisasi 5000-15000 unit glukosa dan 220-1050 rantai per molekul (Zhou dkk., 2002).



Gambar 2.2 Struktur Amilopektin (McMurry, 2008)

2.4 Katalis Heterogen

Katalis adalah substansi yang terlibat dalam reaksi dengan tujuan mempercepat laju reaksi tanpa mengalami perubahan kimia di akhir reaksi. Katalis umumnya akan memberikan jalur reaksi baru yang berbeda dari reaksi tanpa katalis sehingga energi aktivasi yang dibutuhkan reaktan menjadi lebih rendah (Oxtoby dkk., 2012). Cara katalis mempercepat reaksi dapat dilihat di diagram energi pada Gambar 2.3. Reaksi katalitik dimulai dengan terbentuknya ikatan antara salah satu reaktan dengan katalis kemudian diikuti oleh reaksi antar reaktan. Masing – masing tahap tersebut memerlukan energi aktivasi yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003)



Gambar 2.3 Diagram Energi Reaksi Katalitik (Chorkendroff & Niemantsverdiet, 2003)

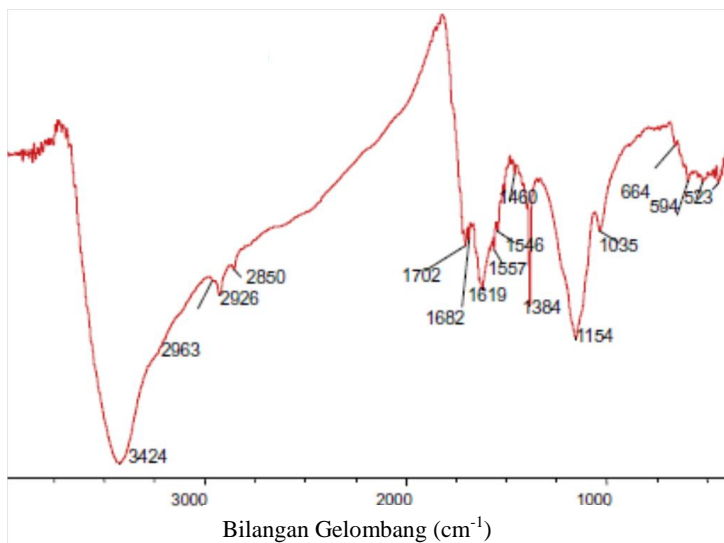
Katalis dapat dibedakan menjadi katalis homogen dan heterogen. Katalis dikatakan homogen jika memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan heterogen jika berbeda fasa. Katalis homogen umumnya memiliki selektivitas yang tinggi namun sulit untuk dipisahkan dari produk. Katalis heterogen di sisi lain lebih toleran pada berbagai kondisi reaksi dan mudah dipisahkan (Atkins, 2010)

2.5 Katalis Karbon Tersulfonasi

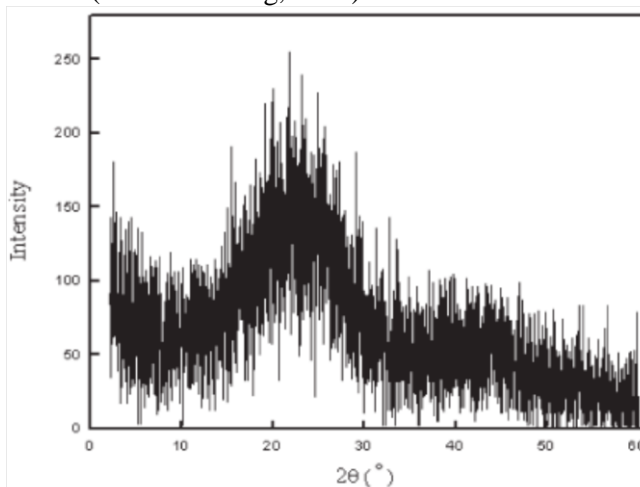
Katalis karbon tersulfonasi dibuat dengan mengkarbonasi material organik sehingga didapat material karbon yang tersusun atas polisiklik aromatik. Material tersebut kemudian disulfonasi dengan memanaskan padatan karbon dalam asam sulfat pekat pada suhu 150°C selama 15 jam dalam atmosfer inert sehingga menjadi padatan dengan densitas situs aktif yang tinggi dan stabil. Selain mengandung gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ hasil sulfonasi, katalis tersebut juga mengandung gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{COOH}$ (Toda dkk., 2005; Lou dkk.).

Karbonisasi dilakukan dengan dua cara yaitu pirolisis dan hidrotermal (Maciá-Agulló dkk., 2010). Sintesis secara pirolisis dilakukan dengan memanaskan zat kaya karbohidrat pada suhu lebih dari 300°C sambil dialiri gas inert sehingga menghasilkan padatan karbon yang tersusun atas lembaran karbon polisiklis aromatik kecil. Sintesis secara hidrotermal dilakukan dengan memanaskan larutan atau dispersi karbohidrat pada suhu 170-350°C di bawah tekanan. Karbonisasi terjadi melalui beberapa tahap reaksi. Pertama karbohidrat akan terhidrolisis menjadi monosakarida penyusunnya. Hidrolisis dapat terjadi karena tingginya ion H^+ dan OH^- dalam kondisi hidrotermal. Monosakarida kemudian terdekomposisi membentuk asam – asam organik seperti asetat, laktat dan asam format yang menurunkan pH sistem. Asam – asam tersebut kemudian bertindak sebagai katalis dalam mendegradasi oligosakarida yang terbentuk. Oligosakarida tersebut terdekomposisi menjadi monosakarida pembentuknya dan mengalami dehidrasi dan fragmentasi (pembukaan cincin dan pemutusan ikatan C-C) serta mengalami polimerisasi atau kondensasi yang diinduksi oleh dehidrasi intermolekular atau kondensasi aldol yang disaat bersamaan mengalami aromatisasi polimer sehingga membentuk produk karbon (Sevilla dan Fuertes, 2009).

Katalis karbon tersulfonasi baik yang dikarbonasi secara pirolisis atau hidrotermal memiliki beberapa sifat yang sama. Berdasarkan spektra inframerah seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.4, katalis karbon tersulfonasi memiliki serapan pada bilangan gelombang 1035-1040 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus $-SO_2$. Berdasarkan difraktogram sinar-X seperti pada Gambar 2.5, struktur padatan katalis karbon tersulfonasi berupa amorf (Chen dan Fang, 2011; Maciá-Agulló dkk., 2010; Zong dkk., 2007).



Gambar 2.4 Spektra Inframerah Katalis Karbon Tersulfonasi (Chen and Fang, 2011)



Gambar 2.5 Diffraktogram Katalis Karbon Tersulfonasi (Zong dkk., 2007)

2.6 Spektrofotometri Inframerah

Spektrofotometri inframerah merupakan cara untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa (Skoog dkk., 2014). Radiasi inframerah dapat mengiduksi terjadinya transisi vibrasi molekul. Vibrasi molekul tersebut bergantung pada jumlah atom dan ikatannya. Kekhasan setiap frekuensi vibrasi suatu ikatan menyebabkan ikatan – ikatan dalam molekul tersebut dapat diidentifikasi (Pavia, 2009).

Instrumen yang digunakan dalam spektrometri inframerah adalah spektrofotometer *Fourier Transformation Infrared Spectrometer* (FTIR). FTIR memungkinkan sinyal vibrasi yang sangat lemah diisolasi dari sinyal gangguannya. FTIR tidak memakai monokromator melainkan memakai interferometer. Interferometer digunakan untuk menghasilkan pola interferensi yang mengandung spektra inframerah. Interferometer termodulasi dengan sumber radiasi inframerah dan sinar merah dari laser He-Ne sebagai sinyal referensi. Spektrum sampel diperoleh dengan cara mengambil spektrum dasar terlebih dahulu dengan *Fourier Transformation interferogram* dari pelarut, air *ambient* dan karbon dioksida. Selanjutnya spektrum sampel ditangkap. Terakhir, rasio spektrum *single-beam* sampel dengan spektrum dasar dihitung dan dibuat grafik antara transmittan dengan bilangan gelombang (Skoog dkk., 2014). Spektrum yang diperoleh dianalisis berdasarkan Tabel 2.3. Spektrum Inframerah juga dapat diramalkan berdasarkan Hukum Hooke seperti pada persamaan 2.3.

$$\nabla = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 2.3$$

Dengan ∇ adalah bilangan gelombang (cm^{-1}), k adalah tetapan gaya pegas ikatan dan μ adalah massa tereduksi atom – atom yang terlibat (Pavia, 2009).

Tabel 2.3 Korelasi Puncak Spektra terhadap Gugus Fungsi (Pavia, 2009)

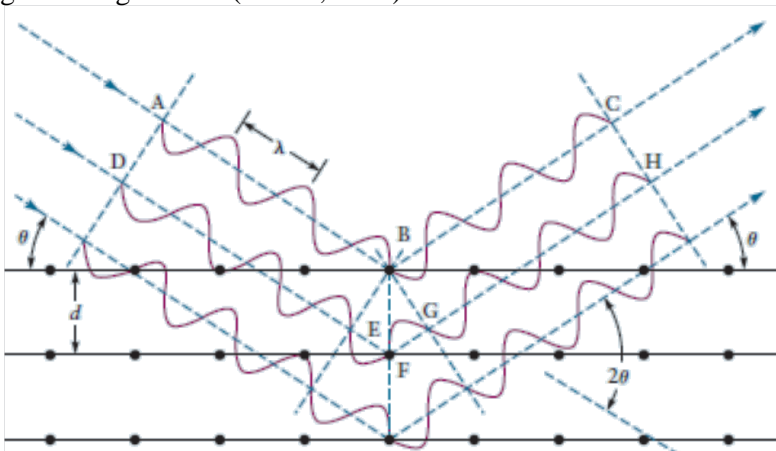
Gugus		Frekuensi (cm^{-1})	Intensitas
C-H	Alkana	3000-2850	Tajam
	-CH ₂	1450-1375	Medium
	-CH ₃ -	1465	Medium
	Alkena	3100-3000	Medium
		1000-650	Tajam
	Aromatis	3150-3050	Tajam
		900-690	Tajam
	Alkana	~3300	Tajam
	Aldehid	2900-2800	Lemah
		2800-2700	Lemah
C-C	Alkena	1680-1600	Medium – Lemah
	Aromatik	1600-1475	Medium - Lemah
C=C	Alkena	1680-1600	Medium - lemah
	Aromatis	1600-1475	Medium-lemah
C=O	Keton	1725-1705	Tajam
	Aldehid	1740-1720	Tajam
	Asam Karboksilat	1725-1700	Tajam
	Ester	1750-1730	Tajam
C-O		1300-1000	Tajam
O-H	Alkohol, Fenol		
	Bebas	3650-3600	Medium
	Berikatan Hidrogen	3400-2400	Medium
	Asam Karboksilat	3400-2400	Medium
S=O	Sulfoksida	1050	Tajam
	Sulfonat, Sulfonil, Sulfat, Sulfomida	1375-1300 dan 1350-1140	Tajam

2.7 Difraksi Sinar X

Difraksi adalah interferensi antar gelombang yang terjadi akibat adanya objek di lintasan gelombang tersebut. Interferensi antar gelombang tersebut sesuai dengan hukum Bragg yang dirumuskan dalam persamaan 2.4

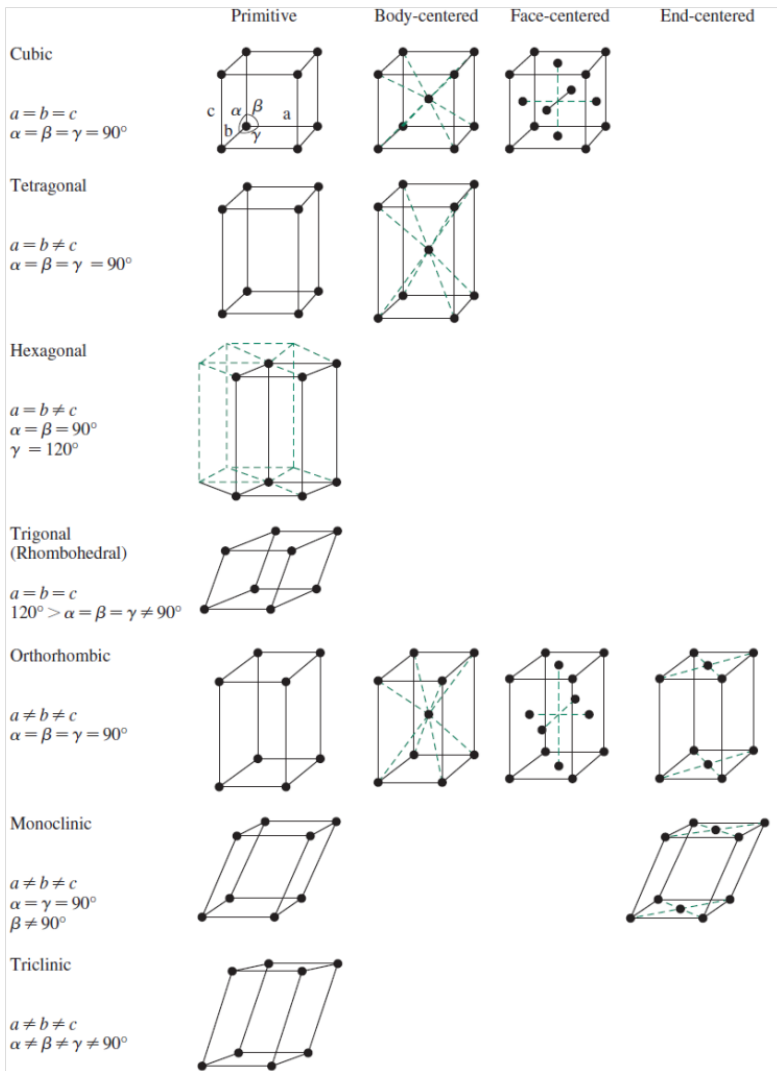
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 2.4$$

Dengan d adalah jarak antar bidang atom terindeks miller hkl , θ adalah sudut sinar seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.6, n adalah nilai integral panjang gelombang dan λ adalah panjang gelombang sinar X (Atkins, 2010).



Gambar 2.6 Skema Terjadinya Difraksi Sinar X (Oxtoby dkk., 2012)

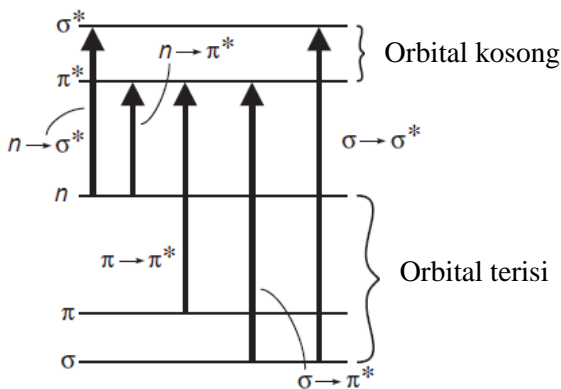
Struktur padatan dapat ditentukan melalui teknik difraksi menggunakan sinar X. Teknik difraksi sinar X menentukan posisi relatif atom dan ion yang membangun suatu padatan dalam satu unit sel (Smart and Moore, 2005). Unit sel beserta kisinya ditunjukkan dalam Gambar 2.7 (Miessler dkk., 2014)



Gambar 2.7 Struktur Kisi Bravais (Miessler dkk., 2014)

2.8 Spektrofotometri UV-Vis

Absorpsi radiasi ultraviolet dan sinar tampak menyebabkan transisi energi elektronik. Saat molekul mengabsorpsi energi pada spektrum UV-Vis, elektron akan terpromosi dari orbital yang terisi ke orbital kosong yang memiliki energi potensial yang lebih tinggi seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Level Energi Elektron dan Transisinya (Pavia, 2009)

Semakin efektif suatu molekul mengabsorpsi sinar, maka akan semakin besar tingkat absorpsi sinarnya. Hal tersebut diformulasikan dalam Hukum Lamber-Beer yang ditunjukkan dalam persamaan 2.5

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad 2.5$$

Dengan A adalah absorbansi, I_0 adalah intensitas sinar datang sedangkan I adalah intensitas sinar yang keluar dari sampel, ϵ adalah absorptivitas molar, c adalah konsentrasi dan b adalah lebar sel sampel (Pavia, 2009).

Instrumen untuk mengetahui absorpsi UV-Vis disebut spektrofotometer UV-Vis. Komponen penting dalam

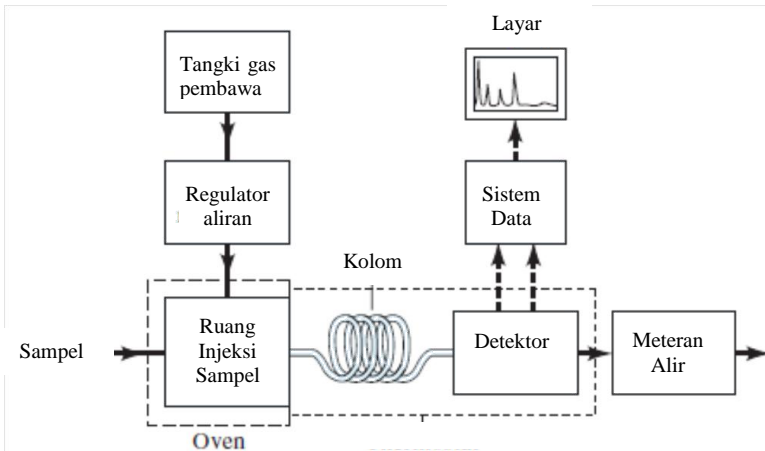
spektrofotometer UV-Vis adalah sumber sinar, monokromator dan detektor. Sinar ultraviolet bersumber dari lampu deuterium sedangkan sinar tampak berasal dari lampu tungsten. Sinar tersebut akan melewati monokromator agar komponen panjang gelombangnya dapat dibedakan. Sinar kemudian melewati sampel dan keluar menuju detektor. Detektor berfungsi untuk mendeteksi intensitas sinar yang telah melewati sampel (Skoog dkk., 2014) .

2.9 GC/MS

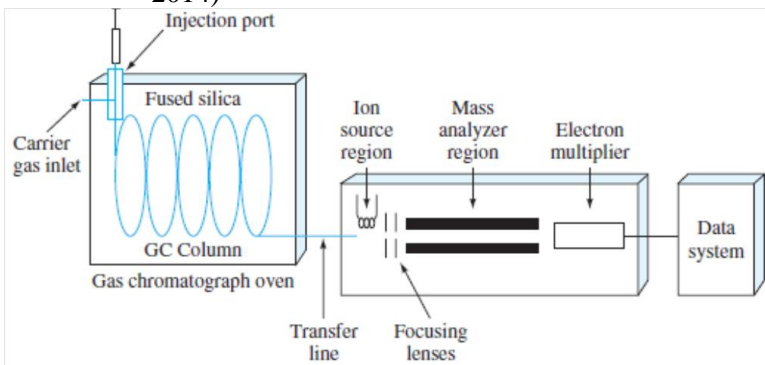
Kromatografi adalah metode pemisahan komponen dalam suatu campuran melalui fase diam yang dialiri oleh fase gerak. Pemisahan tersebut berdasarkan perbedaan laju migrasi tiap komponen terhadap fase gerak. Metode kromatografi memiliki dua tipe dasar yakni kromatografi kolom dan kromatografi datar. Keduanya dibedakan dari tempat fase diam. Kromatografi kolom memiliki fase diam yang berada dalam tabung sempit sehingga fase gerak dipaksa melewati tabung tersebut oleh tekanan atau gravitasi sedangkan kromatografi datar memiliki fase diam yang melekat pada pelat datar sehingga fase gerak melewati fase diam dikarenakan efek kapiler atau dibawah pengaruh gravitasi (Skoog dkk., 2007).

Gas Chromatography (GC) merupakan metode kromatografi dengan fase gerak berupa gas. Berbeda dengan kromatografi lain, fase gerak GC hanya berfungsi sebagai zat pembawa dan tidak berinteraksi dalam bentuk lain. Komponen dasar GC ditunjukkan dalam Gambar 2.9. Sampel diupakan dan dibawa ke kolom oleh gas pembawa. Komponen yang terpisahkan kemudian dideteksi oleh detektor dan ditunjukkan oleh layar (Skoog dkk., 2014). .

Salah satu jenis detektor yang dapat diaplikasikan pada berbagai sampel adalah *Mass Spectrometer* (MS). Kombinasi antara *Gas Chromatography* dan *Mass Spectrometer* dikenal sebagai GC/MS (Skoog dkk., 2014). Skema GC/MS ditunjukkan dalam Gambar 2.10.



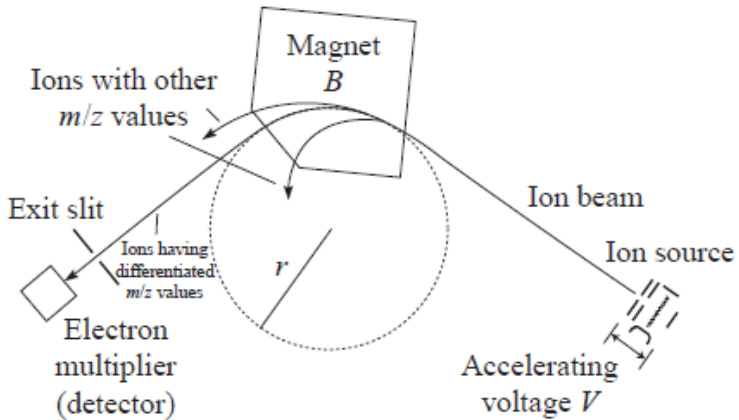
Gambar 2.9 Komponen Dasar Kromatografi Gas (Skoog dkk., 2014)



Gambar 2.10 Skema Komponen GC/MS (Skoog dkk., 2014)

MS mengukur perbandingan massa dengan muatan ion yang terdapat pada sampel. Molekul sampel dikonversi menjadi ion oleh sumber ion melalui hantaman elektron, foton, ion atau molekul. Ion yang terbentuk bergerak melalui *mass analyzer* sehingga terpisah berdasarkan rasio massa dengan muatannya (m/z) (Skoog dkk., 2014). Pemisahan tersebut disebabkan medan magnet yang membuat ion bergerak melengkung. Semakin besar

nilai m/z maka jalur lengkungan ion akan semakin besar. Jalur lengkungan yang tidak sesuai dengan yang terdapat pada *mass analyzer* tidak akan mencapai detektor seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.11 (Pavia, 2009).



Gambar 2.11 Skema Mass Analyzer (Pavia, 2009)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor *stainless steel*, neraca analitik digital Ohaus EX224, oven Thermoscientific FREAS 650, REC *Heating Magnetic Strrer Ceramic Top* 220V, sonikator ultrasonik *cleaner* PS-20, pengaduk magnetik, kertas saring halus, dan peralatan gelas serta instrumen Thermoscientific Genesys 10S UV-Vis, Shimadzu FT-IR 8400S, XRD PANalytical type Xpert Pro dan Agilent 5975C TAD Series GC/MSD System.

3.1.2 Bahan

Bahan yng digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk nasi aking, air destilat, POME, Indikator PP, Metilen Biru, Nitrogen UHP, Etanol teknis dan absolut (EIMSURE) asam sulfat (SAP, 98%), Barium Nitrat (SAP, 99%), Natrium Klorida (SAP, 99%), Natrium Hidroksida (SAP, 98%), Asam Oksalat Dihidrat (SAP, 98%) dan Metanol Absolut (Fulltime).

3.2 Prosedur

3.2.1 Preparasi Katalis Karbon Turunan Tersulfonasi

Serbuk nasi aking dimasukkan ke dalam reaktor *stainless steel* sebanyak 50 g kemudian ditambahkan air destilat sebanyak 150 mL. Reaktor ditutup rapat lalu dipanaskan pada suhu 180°C selama 24 jam. Karbon terbentuk dicuci dengan etanol teknis kemudian etanol absolut dan diakhiri dengan pencucian oleh air lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 2 jam.

Setelah itu, Karbon disulfonasi dengan asam sulfat 98% dengan perbandingan 1:10 dan dipanaskan pada suhu 150°C selama 15 jam. Karbon tersulfonasi diberi nama *Hydrothermal Carbon Sulfonate* (HCS) dan dicuci dengan air panas hingga

filtrat bebas dari ion sulfat. Selanjutnya HCS ditentukan kuantitas asamnya, dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD serta ditentukan luas permukaannya menggunakan Metilen Biru (He dkk., 2013; Liu dkk., 2013; Witono dkk., 2017).

3.2.2 Uji Kuantitas Asam Katalis

HCS sebanyak 0,05 g dimasukkan ke 15 mL NaCl 2 M. Campuran disonikasi selama 30 menit. Filtrat dititrasi dengan NaOH 0,0199 N dan 2 tetes indikator PP. Kemudian kuantitas asam dihitung dengan persamaan 3.1

$$C(H^+) = \frac{[NaOH] \times V_{NaOH}}{m_{HCS}} \quad (3.1)$$

Dimana $C(H^+)$ adalah kuantitas asam HCS, $[NaOH]$ adalah konsentrasi NaOH, V_{NaOH} adalah volume NaOH yang digunakan untuk menitrasi dan m_{HCS} adalah massa HCS yang digunakan dalam pengujian (Liu dkk., 2013).

3.2.3 Penentuan Luas Permukaan dengan Metilen Biru

HCS sebanyak 0,05 g ditambahkan ke dalam 100 mL 11,12,13 dan 14 ppm Metilen Biru. Campuran didiamkan selama 24 jam. Filtrat diukur absorbansinya dan ditentukan konsentrasinya. Luas permukaan HCS dihitung dengan persamaan 3.2

$$\text{Luas Permukaan} = Q_m \times Mr_{MB} \times N_A \times \sigma \quad (3.2)$$

Dengan Q_m adalah jumlah Metilen Biru yang teradsorpsi per gram saat terbentuk *monolayer* di permukaan karbon, Mr_{MB} adalah massa molekul relatif Metilen Biru (319,85 g/mol), N_A adalah bilangan avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) dan σ adalah penampang melintang metilen biru (He dkk., 2013).

3.2.4 Analisis Kadar FFA

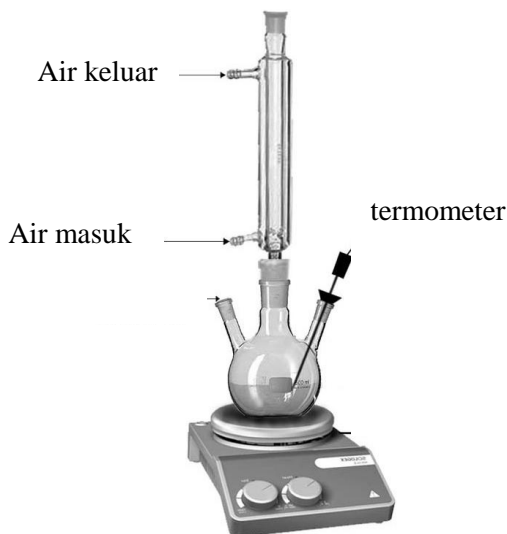
Analisis FFA dilakukan berdasarkan metode standar AOCS Ca 5a-40. Sampel ditambahkan dengan etanol 95% panas. Kemudian larutan ditambah 2 mL indikator PP dan dititrasi dengan NaOH 0,2470 N hingga warna larutan berubah menjadi

merah muda pudar dan warnanya tidak hilang selama 30 detik. Persentasi FFA dalam sampel diekspresikan sebagai asam palmitat dan dihitung dengan persamaan 3.5 (AOCS,2009).

$$\%FFA = \frac{V_{NaOH}(mL) \times [NaOH] \times 25,6}{\text{massa sampel}} \quad (3.5)$$

3.2.5 Esterifikasi POME dengan metanol

Sebanyak $11,04 \pm 1$ g POME dimasukkan ke labu leher 3 seperti Gambar 3.1. Reaktor dipanaskan pada suhu tertentu. Saat mencapai suhu yang diinginkan, 5% katalis dimasukkan dan diaduk selama 30 menit dengan magnetik stirer pada kecepatan 600 rpm. Setelah itu sejumlah metanol dimasukkan ke dalam reaktor. Reaktor ditutup rapat dan ditunggu selama 1 jam. Setelah reaksi selesai, campuran disentrifugasi dan didekantasi untuk memisahkan katalis. Larutan yang diperoleh dipanaskan pada suhu 100°C untuk menghilangkan air dan metanol yang tidak bereaksi. Kemudian larutan ditentukan kadar FFA-nya dan hasil reaksi terbaik dianalisis dengan GC/MS (Arora dkk.,2014).



Gambar 3.1 Set Reaksi Esterifikasi

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Katalis Karbon Tersulfonasi dan Karakterisasinya

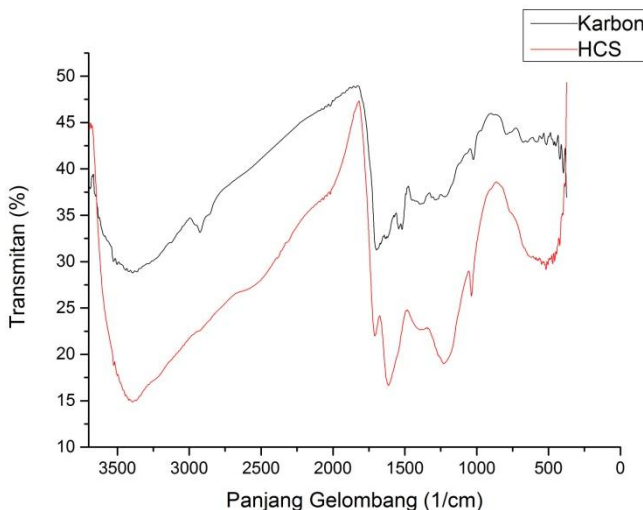
Karbonisasi secara hidrotermal yang dilakukan selama 24 jam menghasilkan perolehan kembali sebesar 65,71% (gram karbon per gram nasi aking). Karbonisasi yang dilakukan secara hidrotermal menghasilkan struktur karbon yang halus namun karbon tersebut harus dicuci dengan alkohol dan air untuk menghilangkan senyawa – senyawa yang tidak terkarbonisasi secara sempurna. Karbonisasi dilakukan selama 24 jam untuk mendapat hasil terbaik karena menurut Liang dan Yang (2009), karbonisasi tidak akan berlangsung jika reaksi hanya berlangsung selama 2 jam.

Kuantitas asam HCS sebesar 0,84 mmol/g. Kuantitas asam HCS lebih tinggi daripada hasil sintesis yang dilakukan Witono dkk. (2017). Hal tersebut dapat disebabkan karena penggunaan asam sulfat dalam penelitian ini memiliki konsentrasi lebih tinggi dan karbon yang digunakan dalam tahap sulfonasi lebih sedikit.

Berbeda dengan Witono dkk. (2017), luas permukaan karbon tersulfonasi pada penelitian ini ditentukan. Luas permukaan HCS sebesar 67,40 m²/g. Jika dibandingkan dengan katalis karbon tersulfonasi dengan metode karbonisasi hidrotermal lain seperti yang dilakukan oleh Maciá-Agulló dkk. (2010) yang hanya 2,2 m²/g, HCS memiliki luas permukaan yang jauh lebih besar. Namun, luas permukaan HCS tidak jauh berbeda dari luas permukaan karbon hidrotermal dari beras yang disintesis dengan katalis oleh Cui dkk. (2006) yakni 113,8 m²/g.

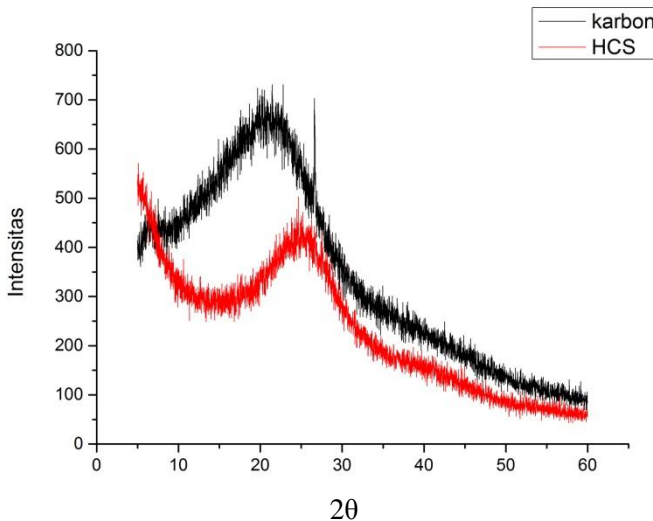
Karakterisasi gugus fungsi HCS dilakukan dengan spektrofotometer FTIR. Spektra IR pada Gambar 4.1 menunjukkan adanya puncak lebar dan kuat di 3391 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi renggangan –OH, selain itu terdapat pula puncak pada 1703 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi renggangan C=O, 1614 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi

renggangan aromatik, 1034 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi renggangan simetri $-\text{SO}_2$, dan 1219 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk $-\text{OH}$. Berhasilnya reaksi sulfonasi ditandai oleh adanya gugus $-\text{SO}_2$ dalam spektra IR. Menurut Chen dan Fang, (2011), adanya gugus $-\text{C}=\text{O}$ dan $-\text{OH}$ pada spektra IR menandakan adanya gugus karboksilat pada katalis karbon tersulfonasi.



Gambar 4.1 Spektra IR Karbon dan HCS

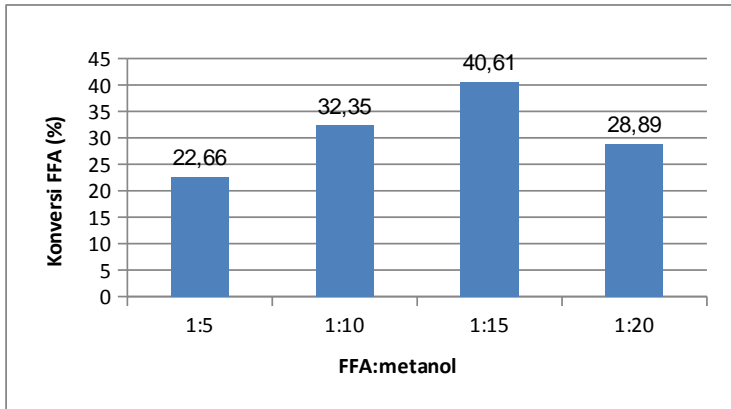
Katalis karbon tersulfonasi umumnya menghasilkan struktur yang amorf. Untuk mengetahui struktur katalis yang sudah disintesis, HCS dikarakterisasi dengan XRD. Difraktogram HCS ditunjukkan oleh Gambar 4.2. Kedua difraktogram menunjukkan adanya puncak yang lemah dan lebar di $2\theta = 10-30^\circ$ sama seperti dalam penelitian Okamura(2006), puncak tersebut menunjukkan adanya karbon amorf yang tersusun dari karbon aromatik yang tersusun acak.



Gambar 4.2 Difraktogram karbon dan HCS

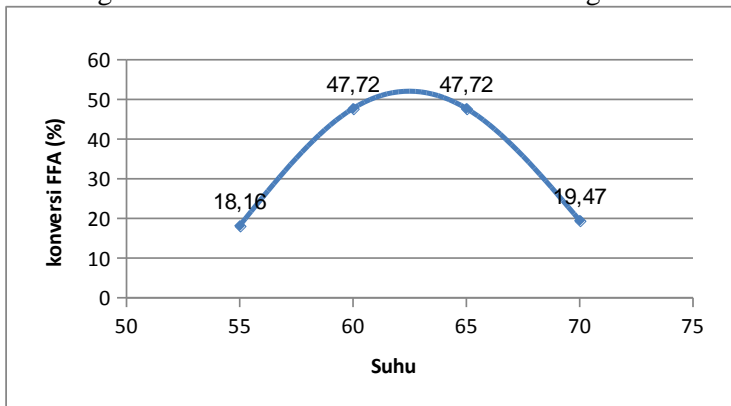
4.2 Reaksi Esterifikasi POME dengan Metanol

Pada penelitian ini dilakukan variasi perbandingan molar FFA dalam POME dengan metanol, suhu dan lama reaksi. Hasil reaksi pada variasi perbandingan metanol dengan FFA ditunjukkan dalam Gambar 4.3. Berdasarkan Gambar 4.3, perbandingan FFA dengan metanol sebesar 15:1 menghasilkan penurunan kadar FFA tertinggi dengan konversi 40,61%. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan sehingga penambahan reaktan menyebabkan penambahan jumlah produk. Dalam hal ini penambahan metanol yang berlebih menyebabkan penurunan kadar FFA yang lebih besar. Sama seperti penelitian yang dilakukan oleh Purwasusanti dan Edianti (2015), terjadi penurunan pada perbandingan metanol yang besar. Hal ini dikarenakan meningkatnya polaritas sistem reaksi sehingga mempengaruhi laju reaksi dan mengurangi konversi FFA. Selain itu, metanol yang berlebih menyebabkan pemisahan fasa metil ester menjadi lebih lama.



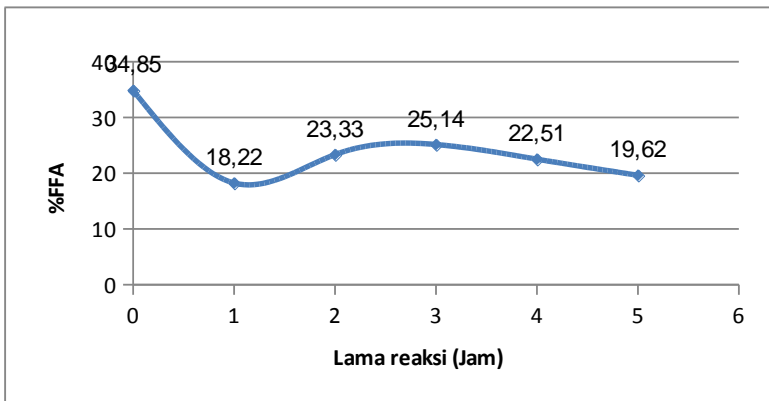
Gambar 4.3 Konversi FFA pada variasi perbandingan FFA dengan metanol dengan kondisi reaksi 1 jam dan 50°C

Hasil reaksi pada variasi suhu ditunjukkan dalam Gambar 4.4. Didapatkan bahwa suhu 60-65°C merupakan suhu maksimum reaksi. Penurunan nilai konversi pada suhu 70°C dikarenakan metanol telah melampaui titik didihnya sehingga kontak antara metanol dengan FFA dalam POME semakin berkurang.



Gambar 4.4 Konversi FFA pada variasi suhu dengan kondisi reaksi 1 jam dan FFA:metanol 1:15

Hasil reaksi pada variasi lama reaksi ditunjukkan dalam Gambar 4.5. Didapatkan bahwa pada jam pertama FFA turun menjadi 18,22%. Namun, FFA kembali meningkat pada dua jam setelahnya dan kembali turun pada jam ke 4. Ketidakteraturan penurunan FFA ini disebabkan oleh kandungan air yang besar dalam POME. Ester dalam kandungan air yang tinggi akan terhidrolisis membentuk asam karboksilat dengan bantuan katalis asam seperti yang dijelaskan oleh Solomon (2011). Hal ini dibuktikan dari hasil GC-MS. Berdasarkan hasil GC-MS, semua asam lemak etil ester mengalami penurunan dan beberapa asam lemak mengalami peningkatan. Penurunan asam lemak etil ester disajikan dalam Tabel 4.1



Gambar 4.5 Konversi FFA pada variasi lama reaksi dengan kondisi reaksi FFA:metanol 1:15 dan suhu 60°C

Tabel 4.1 Persentase Perubahan Beberapa Fraksi POME

Fraksi	Etil	Asam	Metil
Capric	-20,19%	*	19,69%
Laurat	-24,06%	-94,37%	22,48%
Palmitat	-14,08%	-68,34%	13,72%
Linoleat	-15,47%	-100,00%	91,98%
Stearat	-15,47%	236,89	-93,21%
Elaidat	-22,92%	2553,59%	*
Kaprilik	-41,41%	-80,44%	10,58%
Miristat	-18,33%	6718,60%	34,13%
Heksanoat	-100,00%	-64,48%	100,00%

Tanda (-) menunjukkan terjadinya pengurangan

Tanda (*) menunjukkan tidak terdeteksi dalam GC-MS

Pada kondisi optimum, Hasil GC-MS menunjukkan penurunan persentase FFA mencapai 66,54%. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Liu dkk. (2006), Asam Sulfat akan menurun kemampuan katalitiknya hingga 90% dalam reaksi yang mengandung air yang banyak. Ini menunjukkan aktivitas katalitik HCS lebih baik daripada Asam Sulfat dalam kondisi tersebut.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kadar FFA dalam fraksi cair POME berhasil diturunkan melalui reaksi esterifikasi dengan metanol menggunakan katalis HCS. Kadar FFA tersebut berhasil diturunkan dengan konversi 47,72% dari kadar awal 34,85% dalam kondisi reaksi FFA : metanol 1:15 selama 1 jam pada suhu 60°C.

5.2 Saran

FFA dalam POME masih dapat diturunkan lebih lanjut dengan memperlama reaksi (>5 jam). Selain itu, perlu dipelajari lebih lanjut pengaruh *loading* katalis dalam reaksi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Akinfalabi, S.-I., Rashid, U., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., 2017. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. *Renew. Energy* 111, 611–619. doi:10.1016/j.renene.2017.04.056
- Atkins, P.W., 2010. Shriver & Atkins' inorganic chemistry. W.H. Freeman and Co., New York.
- Borges, M.E., Díaz, L., 2012. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2839–2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071
- Cheah, K.Y., Koh, P.M., 2010. Palm Fatty Acid Distillate Biodiesel. *Inform.* 264-266
- Chen, G., Fang, B., 2011. Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 102, 2635–2640. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.099
- Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. 2003. Concept of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
- Cui, X., Antonietti, M., Yu, S.-H., 2006. Structural Effects of Iron Oxide Nanoparticles and Iron Ions on the Hydrothermal Carbonization of Starch and Rice Carbohydrates. *Small* 2, 756–759. doi:10.1002/sml.200600047
- Dahlan, M.H., Said, M., Faizal, M., 2012. Hydrocracking of Oil Residue from Palm Oil Mill Effluent to Biofuel. Presented at the 2012 International Conference on Sustainable Environment Technologies (ICSET), Bangkok, pp. 196–198.
- Edem, D.O., 2002. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: A review. *Plant Foods Hum. Nutr.* 57, 319–341. doi:10.1023/A:1021828132707

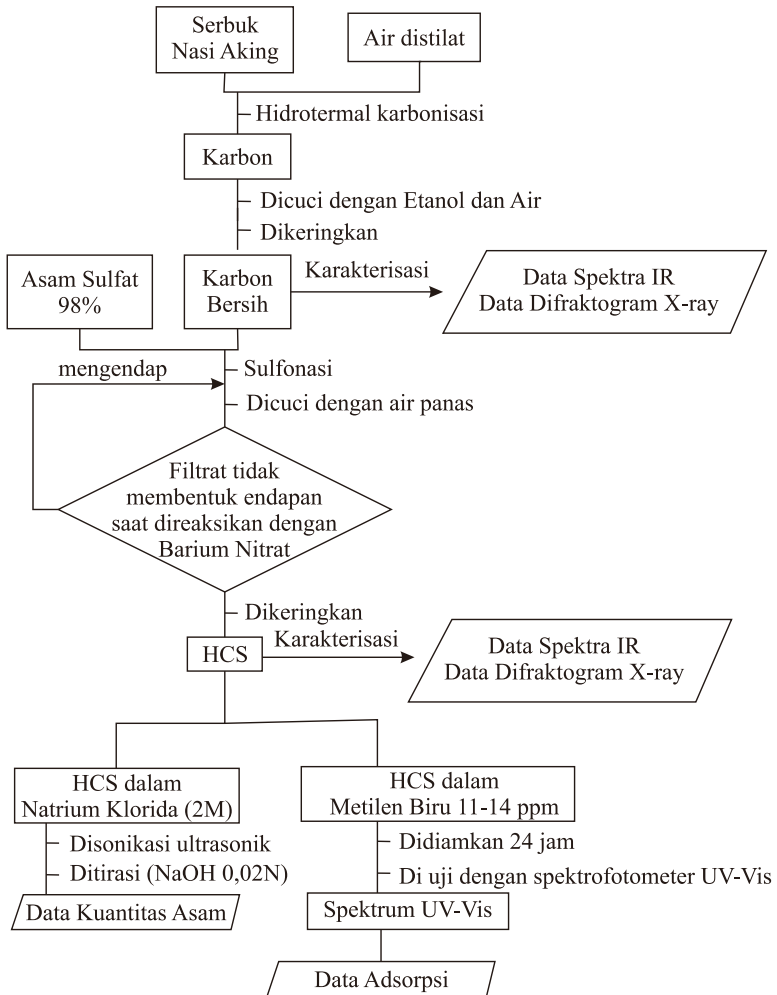
- Hayyan, A., Alam, M.Z., Mirghani, M.E.S., Kabbashi, N.A., Hakimi, N.I.N.M., Siran, Y.M., Tahiruddin, S., 2010. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Bioresour. Technol.* 101, 7804–7811. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.045
- He, X., Male, K.B., Nesterenko, P.N., Brabazon, D., Paull, B., Luong, J.H.T., 2013. Adsorption and Desorption of Methylene Blue on Porous Carbon Monoliths and Nanocrystalline Cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 8796–8804. doi:10.1021/am403222u
- Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D., 2006. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 11206–11210. doi:10.1073/pnas.0604600103
- Lam, M.K., Lee, K.T., 2011. Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): Win-win strategies toward better environmental protection. *Biotechnol. Adv.* 29, 124–141. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.10.001
- Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H., 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy* 87, 1083–1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006
- Liang, X., Yang, J., 2009. Synthesis of a Novel Carbon Based Strong Acid Catalyst Through Hydrothermal Carbonization. *Catal. Lett.* 132, 460–463. doi:10.1007/s10562-009-0109-6
- Liu, T., Li, Z., Li, W., Shi, C., Wang, Y., 2013. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Bioresour. Technol.* 133, 618–621. doi:10.1016/j.biortech.2013.01.163

- Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J.G., 2006. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. Chem.* 245, 132–140. doi:10.1016/j.molcata.2005.09.049
- Lou, W.-Y., Zong, M.-H., Duan, Z.-Q., 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresour. Technol.* 99, 8752–8758. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.038
- Maciá-Agulló, J.A., Sevilla, M., Diez, M.A., Fuertes, A.B., 2010. Synthesis of Carbon-based Solid Acid Microspheres and Their Application to the Production of Biodiesel. *ChemSusChem* 3, 1352–1354. doi:10.1002/cssc.201000308
- McMurry, John. 2008. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole
- Miessler, G.L., Fischer, P.J., Tarr, D.A., 2014. *Inorganic chemistry*, Fifth edition. ed. Pearson, Boston.
- Okamura dkk.2006. Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. *Chem. Mater* 18, 3039-3045
- Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., Campion, A., 2012. *Principles of modern chemistry*, 7th ed. ed. Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, Calif.
- Pavia, D.L. (Ed.), 2009. *Introduction to spectroscopy*, 4th ed. ed. Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA.
- Purwasusanti, Nungky, Ediaty, Ratna. 2015. Esterification of Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Catalyst: An Experiment for the Catalytic Chemistry Laboratory. The 1st International Seminar on Science and Technology
- Rupani, P.F., Singh, R.P., Ibrahim, M.H., Esa, N., 2010. Review of current palm oil mill effluent (POME) treatment methods: vermicomposting as a sustainable practice. *World Appl. Sci. J.* 11, 70–81.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by

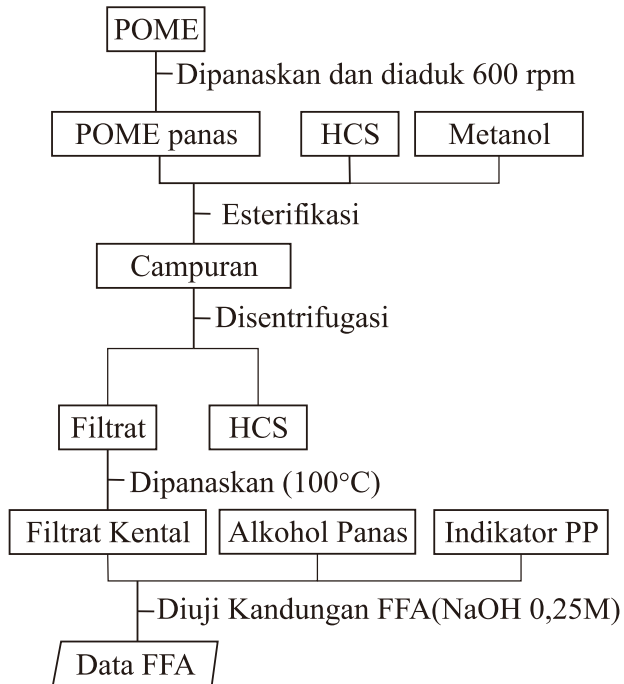
- Hydrothermal Carbonization of Saccharides. Chem. - Eur. J. 15, 4195–4203. doi:10.1002/chem.200802097
- Skoog, Douglas A. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition*. Belmont: Mary Finch
- Smart, L., Moore, E.A., 2005. Solid state chemistry. Taylor and Francis, Boca Raton.
- Solomon, T.W.G., Fryhle, Craig.B. 2011. Organic Chemistry. John Wiley & Sons
- Theam, K.L., Islam, A., Choo, Y.M., Taufiq-Yap, Y.H., 2015. Biodiesel from low cost palm stearin using metal doped methoxide solid catalyst. Ind. Crops Prod. 76, 281–289. doi:10.1016/j.indcrop.2015.06.058
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Domen, K., Hara, M., 2005. Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst. Nature 438, 178–178. doi:10.1038/438178a
- Wicke, B., Dornburg, V., Junginger, M., Faaij, A., 2008. Different palm oil production systems for energy purposes and their greenhouse gas implications. Biomass Bioenergy 32, 1322–1337. doi:10.1016/j.biombioe.2008.04.001
- Witono dkk. 2017. Exploration of Carbon Based Solid Acid Catalyst Derived from Corn Starch for Conversion of Non-edible Oil into Biodiesel. 3rd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress (InterM) 157-163
- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., Blanchard, C., 2002. Composition and functional properties of rice. Int. J. Food Sci. Technol. 37, 849–868.
- Zong, M.-H., Duan, Z.-Q., Lou, W.-Y., Smith, T.J., Wu, H., 2007. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. Green Chem. 9, 434–437. doi:10.1039/B615447F

LAMPIRAN A SKEMA KERJA

A.1 Sintesis HCS



A.2 Reaksi Esterifikasi



LAMPIRAN B PERHITUNGAN

B.1 Perhitungan Perolehan Kembali Karbon

Persen perolehan kembali karbon terhadap serbuk nasi aking dihitung berdasarkan persamaan 1

$$\% \text{ Perolehan Kembali} = \frac{\text{massa karbon}}{\text{massa nasi aking}} \times 100\% \quad (1)$$

Diketahui: Massa nasi aking = 50,00 g
 Massa karbon = 32,86 g

$$\% \text{ Perolehan Kembali} = \frac{50,00}{32,86} \times 100\% = 65,72\%$$

B.2 Perhitungan Standarisasi NaOH dengan Asam Oksalat

Standarisasi NaOH ditentukan untuk mengetahui normalitas NaOH yang digunakan untuk menentukan kuantitas asam HCS dan kadar FFA dalam POME dan hasil reaksi esterifikasi. Standarisasi NaOH menggunakan Asam Oksalat Dihidrat. Larutan Asam Oksalat dibuat dalam labu ukur 25 mL dan Volume Asam Oksalat yang digunakan dalam standarisasi hanya 10 mL. Data yang diperoleh berupa massa Asam Oksalat Dihidrat dan volume titrasi NaOH. Kedua data tersebut diolah dengan persamaan 2

$$N \text{ NaOH} = \frac{\text{massa Asam Oksalat Dihidrat} \times 10\text{mL} \times 2}{126,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,025 \text{ L} \times \text{Volume titasi}} \quad (2)$$

Contoh perhitungan untuk standarisasi NaOH 0,02 N

Diketahui: Massa Asam Oksalat Dihidrat = 0,0318 g
 Volume titrasi = 10,1 mL

Dengan perhitungan:

$$N \text{ NaOH} = \frac{0,0318 \text{ g} \times 10 \text{ mL} \times 2}{126,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,025 \text{ L} \times 10,1 \text{ mL}} = 0,0200 \text{ N}$$

Data perhitungan lainnya ditunjukkan dalam Tabel 1

Tabel 1. Hasil Perhitungan Standarisasi NaOH

Standarisasi	Replikasi	Massa Asam Oksalat Dihidrat	Volume Titrasi (mL)	Normalitas NaOH	Normalitas NaOH rata-rata
0,02 N	I	0,0318	10,1	0,0200	0,0199
	II		10,2	0,0198	
0,25 N	I	0,3932	10,1	0,2470	0,2470
	II		10,1	0,2470	

B.3 Perhitungan Kuantitas Asam HCS

Persen Kuantitas asam ditentukan berdasarkan persamaan

3.1

Diketahui: Massa HCS = 0,0499 g
 Volume NaOH = 2,1 mL

$$C(H^+) = \frac{0,02N \times 2,1 \text{ mL}}{0,0499 \text{ g}} = 0,84 \text{ mmol/g}$$

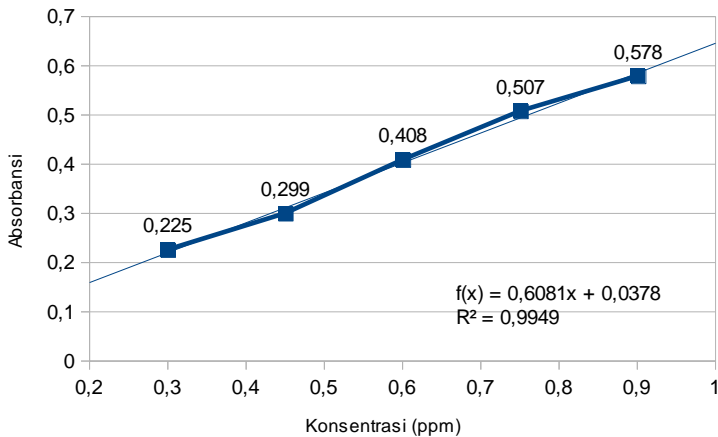
B.4 Perhitungan Luas Permukaan HCS

B.4.1 Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi dibuat dari larutan Metilen Biru dengan konsentrasi 0,3;0,45;0,6;0,75 dan 0,9 ppm. Data pengukuran absorbansi larutan Metilen Biru tersebut disajikan dalam Tabel 2 dan Kurva Kalibrasi disajikan dalam Gambar 1

Tabel 2. Data Absorbansi Larutan Metilen Biru

PPM	ABSORBANSI
0,3006	0,225
0,4509	0,299
0,6012	0,408
0,7515	0,507
0,9018	0,578



Gambar 1 Kurva Kalibrasi Metilen Biru

B.4.2 Perhitungan Luas Permukaan HCS

Larutan Metilen Biru yang telah diadsorpsi diencerkan 6x dan diukur absorbansinya. Absorbansi yang diperoleh dihitung konsentrasinya (C_e) dengan persamaan 3

$$C_e = \frac{(Absorbansi - 0,0378)}{0,6081} \times \text{Faktor Pengenceran} \quad (3)$$

Setelah itu, dari konsentrasi yang diperoleh dihitung jumlah Metileh Biru yang teradsorpsi (Q_e) sesuai persamaan 4

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (4)$$

Contoh perhitungan untuk Larutan Metilen Biru dengan konsentrasi 11,0220 ppm.

Diketahui: C_o = 11,0220 ppm
 Absorbansi = 0,255
 Volume Larutan = 0,1L
 Massa HCS = 0,0510 g

$$C_e = \frac{(0,255 - 0,0378)}{0,6081} \times 6 = 2,1431 \text{ ppm}$$

$$Q_e = \frac{(11,0220 - 2,1431)0,1L}{0,0510 \text{ g}} = 17,4097 \text{ mg/g}$$

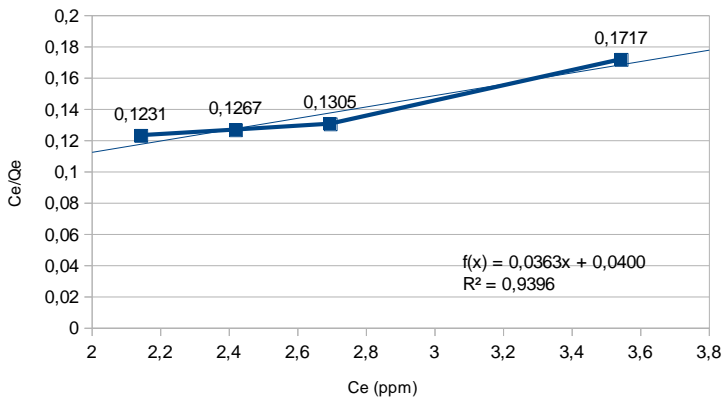
Data perhitungan lainnya ditunjukkan dalam Tabel 3

Tabel 3 Data Perhitungan C_e dan Q_e

C_o (ppm)	Absorbansi	C_e (ppm)	m HCS (g)	Q_e (mg/g)
11,0220	0,255	2,1431	0,0510	17,4097
12,0240	0,283	2,4193	0,0503	19,0948
13,0260	0,311	2,6956	0,0500	20,6608
14,0280	0,397	3,5442	0,0508	20,6375

Selanjutnya diplot C_e/Q_e terhadap C_e dan dihitung Q_m berdasarkan rumus 5. Hasil plot ditunjukkan dalam Gambar 2:

$$Q_m = \frac{1}{slope} \quad (5)$$



Gambar 2 Plot Ce/Qe terhadap Ce

Diketahui

$$\text{Slope} = 0,0363$$

$$Q_m = \frac{1}{0,0360} = 27,5482$$

Selanjutnya luas permukaan HCS dihitung berdasarkan rumus 3.2

Diketahui

$$Q_m = 27,5482 \text{ mg/g}$$

$$M_{r_{MB}} = 319,85 \text{ g/mol}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23}$$

$$\sigma = 1,3 \text{ nm}$$

$$SA = \frac{27,5482 \text{ g}}{1000 \text{ g}} \div 319,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$= 67,40 \text{ m}^2/\text{g}$$

B.5 Perhitungan Persentase FFA

Persentase FFA ditentukan berdasarkan persamaan 3.5 dan konversinya dihitung berdasarkan persamaan 6. FFA awal merupakan FFA POME.

$$\text{Konversi} = \frac{(\text{FFA awal} - \text{FFA akhir})}{\text{FFA awal}} \times 100\% \quad (6)$$

Contoh perhitungan untuk persentase FFA dalam Hasil Reaksi variasi suhu pada suhu 55°C:

Diketahui: massa POME = 7,0909 g

Volume titrasi = 31,6 mL

$$\% \text{FFA} = \frac{0,25 \text{ N} \times 31,6 \text{ mL} \times 25,6}{7,0909} = 28,52\%$$

$$\text{Konversi} = \frac{(38,5 - 28,52)}{38,5} \times 100 = 18,16\%$$

Data perhitungan lainnya ditunjukkan dalam Tabel 4

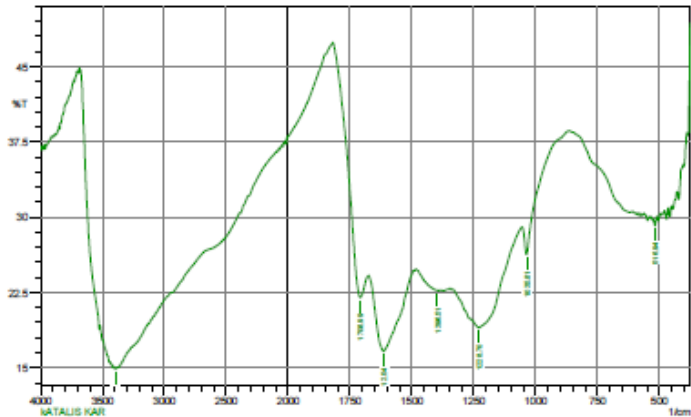
Tabel 4. Hasil Perhitungan Persentase FFA

Sampel		Massa sampel (g)	Volume Titrasi (mL)	% FFA	Konversi(%)
POME		7,0706	38,5	34,85	
Hasil Reaksi variasi FFA:metanol1:5	1:5	7,0524	29,7	26,95	22,66
	1:10	7,0848	26,1	23,58	32,34
	1:15	7,081	22,9	20,70	40,61
	1:20	7,0243	27,2	24,78	28,88
Hasil Reaksi variasi suhu	55	7,0909	31,6	28,52	18,16
	60	7,0259	20	18,22	47,72
	65	7,0248	20	18,22	47,72
	70	7,0694	31	28,06	19,47
Hasil Reaksi variasi lama reaksi	1	7,0248	19,7	18,22	47,72
	2	6,639	24,2	23,33	33,06
	3	5,5232	21,7	25,14	27,85
	4	5,0333	17,7	22,51	35,42
	5	7,01113	21,5	19,63	43,68

LAMPIRAN C HASIL KARAKTERISASI

C.1 Spektra FTIR HCS

SHIMADZU



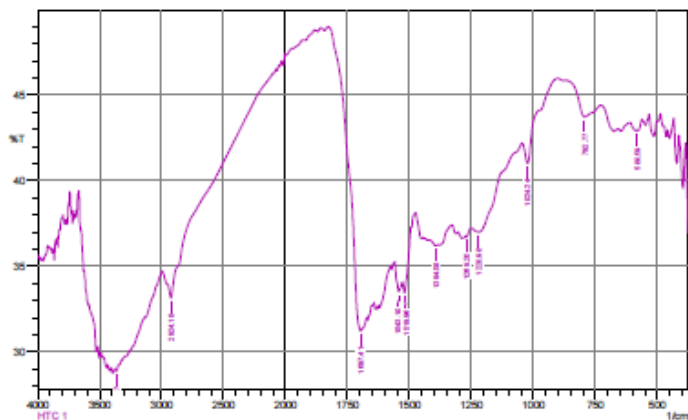
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	518.94	29.148	0.785	824.86	511.15	7.156	0.072
2	1035.81	28.281	3.893	1055.1	984.14	89.594	1.213
3	1228.7	18.991	2.518	1285.38	1087.03	135.13	8.302
4	1396.51	22.895	0.047	1483.31	1394.58	85.798	0.352
5	1612.54	16.645	7.893	1674.27	1482.95	126.897	15.896
6	1706.99	21.994	7.732	1818.93	1674.27	72.733	4.625
7	3394.83	14.868	0.189	3414.12	3387.11	22.258	0.059

Comment;
KATALIS KAR

Date/Time: 5/9/2017 3:05:03 AM
No. of Scans;
Resolution;
Apodization;

C.2 Spektra FTIR Karbon

SHIMADZU

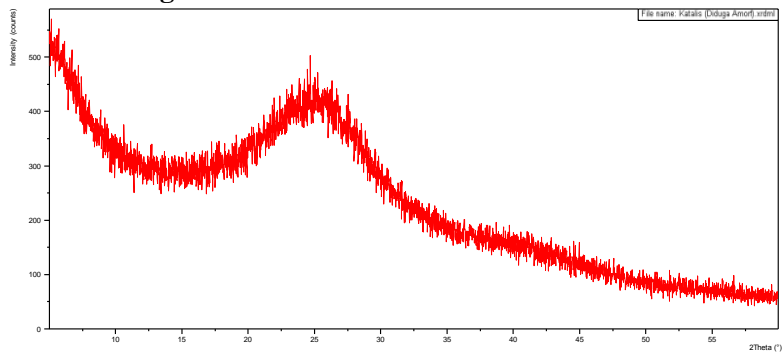


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	580.59	42.925	0.029	584.45	578.74	2.833	0.001
2	792.77	43.729	1.347	868	729.12	48.728	0.743
3	1024.24	41.014	1.718	1045.45	988.85	52.375	0.166
4	1220.98	36.998	0.894	1247.99	1045.45	81.945	0.532
5	1289.2	36.74	0.894	1273.95	1247.99	10.628	-0.001
6	1324.58	36.218	0.12	1423.51	1383.01	17.795	0.015
7	1519.96	33.485	1.482	1529.6	1492.96	16.791	0.375
8	1543.1	33.508	1.109	1558.54	1529.6	13.557	0.24
9	1697.41	31.245	3.969	1624.72	1672.34	80.93	-0.372
10	2924.18	33.181	1.218	2983.12	2102.48	394.596	-7.223
11	3363.97	28.903	0.218	3379.4	3340.82	20.707	0.053

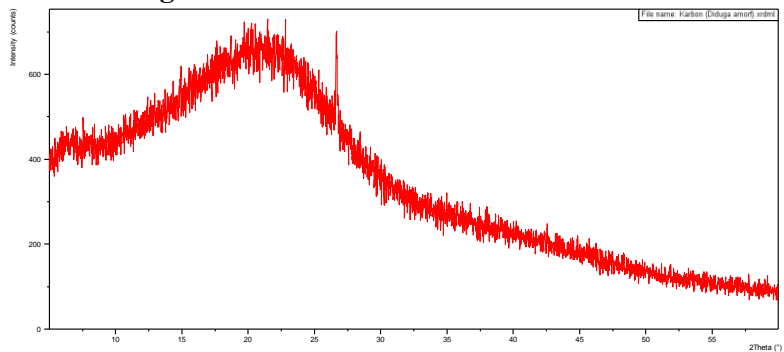
Comment;
HTC 1

Date/Time: 4/10/2017 11:49:52 PM
No. of Scans;
Resolution;
Apodization;

C.3 Difraktogram HCS



C.4 Difraktogram Karbon



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Bagus Furqan Abdillah, dilahirkan di Bangkalan, 19 Agustus 1995. Penulis telah menempuh pendidikan formal SDN Demangan 1 Bangkalan (2001-2007), SMPN 1 Bangkalan (2007-2010) dan SMAN 1 Bangkalan (2010-2013). Penulis diterima di Jurusan Kimia-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1413 100 031. Selama kuliah, penulis aktif di Badan Eksekutif Mahasiswa Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam ITS (BEM FMIPA ITS) sebagai staf Hubungan Luar Negeri (2014-2015). Di Departemen Kimia ITS, Penulis masuk ke Laboratorium Instrumentasi dan Sains Analitik dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ita Ulfin, M.Si dan Dr. Hendro Juwono, M.Si. Segala kritik dan saran bagi Penulis dapat dihubungi melalui email bagus.f.abdillah@gmail.com